

Über die Komplexbildung bei o-Aminoazokörpern

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
WALTER MOSIMANN
aus Signau (Bern)

Juris-Verlag Zürich

~~1961~~

1956

Über die Komplexbildung bei o-Aminoazokörpern

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
WALTER MOSIMANN
aus Signau (Bern)

Juris-Verlag Zürich
1961

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. R. Wizinger und
P.D. Dr. S. Fallab.

Basel, den 11. Dezember 1956

Prof. Dr. E. Wenk
Dekan

Herrn Walter Mosimann wurde von der Philosophisch-
naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel
am 11. Dezember 1956 erlaubt, diese verkürzte Fassung
seiner am 11. Dezember 1956 genehmigten Inauguraldis-
sertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit
mit dem Titel

Ueber die Komplexbildung bei o-Aminoazokörpern

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinen lieben Eltern





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548804_0100

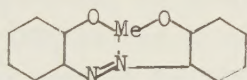
Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Wizinger, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde und unter dessen liebenswürdiger Leitung sie stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die vielen wertvollen Anregungen und seine tatkräftige Unterstützung.

T h e o r e t i s c h e r T e i l

Unter den komplexbildenden Azofarbstoffen, die chromierbar sind oder als fertige Chromkomplexe in den Handel kommen, nehmen die o,o'-Dihydroxyazokörper eine weitüberragende Stellung ein.

Im unverkürzten Teil der Dissertation wird ein Ueberblick über die wichtigsten der hierbei auftretenden Komplextypen gegeben, wie sie von P. Pfeiffer und seiner Schule ermittelt wurden [P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl, H. Thielert, J.prakt.Chemie 149, 238 ff. (1937)]. Es darf heute als gesichert gelten, dass die Komplexe der o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe sich vom Grundtypus I

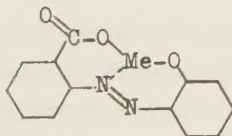
I



Me = Cu^{+2} , Ni^{+2}

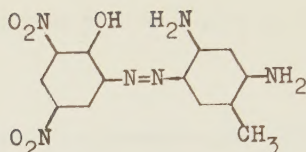
diejenigen der o-Hydroxy-o'-carboxyazokörper vom Grundtypus II ableiten

II



Me = Cu^{+2} , Ni^{+2}

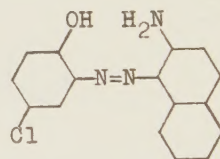
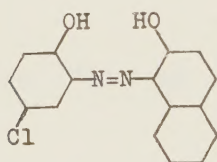
Zur Komplexbildung befähigt sind aber auch Azokörper, welche neben einer Hydroxyl- oder Carboxylgruppe eine Aminogruppe in o-Stellung zur Azogruppe enthalten. Erin-
nert sei nur an das klassische Metachrombraun B



das sich im Einbadverfahren färben und chromieren lässt (D.P. 112819 vom 5.3.1898).

Ferner wurden in verschiedenen Patenten Chrom- und Kobaltkomplexe von o-Hydroxy-o'-aminoazofarbstoffen beschrieben, jedoch ohne Angabe der Konstitution.

Sehr bemerkenswert ist der Befund, dass die Komplexe in Lösung tieferfarbig sind als diejenigen der analogen o,o'-Dihydroxyazokörper, z.B.:



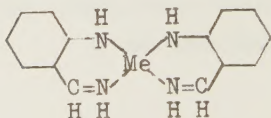
Chromkomplex: violett

Chromkomplex: blaugrün

Kobaltkomplex: blautichig rot

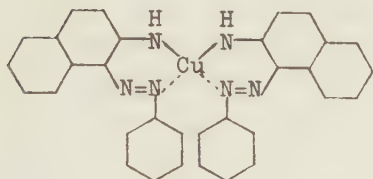
Kobaltkomplex: rotstichig blau

Die wenigen bisher isolierten Komplexe und die qualitativen Beobachtungen sprechen dafür, dass sich Iminokomplexe bilden können. So stellte P. Pfeiffer in der Reihe der Schiff'schen Basen einwandfrei das Vorhandensein von Iminokomplexen fest (P. Pfeiffer und Mitarbeiter, J.prakt. Chemie 149, 232-233, 1937), z.B.



Me = Cu⁺², olivgrün
= Ni⁺², dunkelrot

Ebenso wurden in der Reihe der o-Aminoazoverbindungen einige Iminokomplexe isoliert, z.B.:



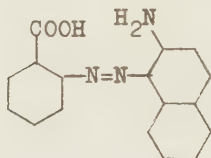
dunkelgrüne, metallisch
glänzende Kristalle,
in Lösung violett

Ueber die Konstitution der Komplexe von o-Hydroxy-o'-amino- und o-Carboxy-o'-aminoazokörpern sind bisher keine Untersuchungen veröffentlicht worden. In der unverkürzten Fassung meiner Dissertation werden die verschiedenen grundsätzlich denkbaren Möglichkeiten für den Bau dieser Komplexe durchgesprochen. Es scheint von vornherein wahrscheinlich, dass ähnlich wie in den Komplexen der o,o'-Dihydroxyazokörper auch in den Komplexen der o-Hydroxy-o'-amino- und o-Carboxy-o'-aminoazokörper das Metall zwei orthokondensierten Ringsystemen angehört. Die Hauptfrage ist, ob und unter welchen Voraussetzungen sich Amino- oder Iminokomplexe bilden. Aminokomplexe müssen verhältnismässig hellfarbig sein, da durch die Addition eines Metallions an die Aminogruppe bei der Komplexbildung deren Auxochromcharakter vernichtet wird; Iminokomplexe müssen dagegen tieferfarbig sein als die entsprechenden Hydroxykomplexe, da die Gruppe -NH-Me (Me = 1 Äquivalent Metall) ein stärkeres Auxochrom ist als -O-Me.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun die systematische Ermittlung der Konstitution der Komplexe von Azokörpern, welche in o-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxy- bzw. Carboxy- und in o'-Stellung eine Aminogruppe tragen oder aber sowohl in o- als auch in o'-Stellung je eine

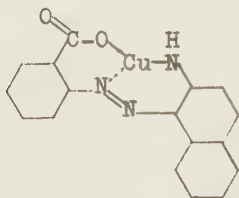
Aminogruppe enthalten. Durchgeführt werden sollte die Untersuchung anhand einiger möglichst einfach gebauter typischer Modellsubstanzen.

Als erster Vertreter der o-Carboxybenzol-o'-aminoazo-
verbindungen wurde das 2-Carboxybenzol-azo-2-naphtylamin
in bekannter Weise hergestellt:



orangegelb (in Alkohol)

Diese Verbindung ist bereits von Woroshow und O. Fischer
beschrieben worden. Der Kupferkomplex wurde von W.F. Beech
und H.D.K. Drew (J.chem.Soc. 1940, 610) isoliert und ana-
lysiert. Die beiden Autoren erteilen ihm folgende Konstitu-
tion:



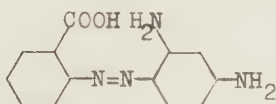
rotbraunes Pulver

$\lambda_{\max}$ 506 m μ (in Alkohol)

Wir haben den Komplex erneut dargestellt durch Umsatz mit
Kupferacetat in alkoholischer Lösung und können die ange-
gebene Konstitution nur bestätigen. Durch Umkristallisie-
ren aus Pyridin bildet sich ein blaustichig rotes Pyridin-
Additionsprodukt, dieses verliert aber an der Luft das Py-
ridin, welches durch Wasser ersetzt wird. Der entsprechende
Nickelkomplex (violettbraunes Pulver, $\lambda_{\max}$ 562 m μ , in Metha-
nol) wurde erhalten durch Umsetzen der methanolischen Lösung

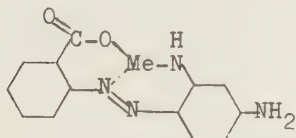
des Azokörpers mit Nickelsulfat oder Nickelacetat. Durch Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser erhält man ein stabiles Pyridin-Additionsprodukt (violettbraune Nadelchen, Pyridinlösung stumpf bordeaux, $\lambda_{\max}$ 588 m μ). Die Auffüllung der koordinativen Lücke hat also in diesem Falle einen bathochromen Effekt von 26 m μ bewirkt.

Durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit *m*-Phenylendiamin wurde ein weiterer Farbstoff der *o*-Carboxy-*o*'-aminoazoreihe erhalten:



orange (in Alkohol)

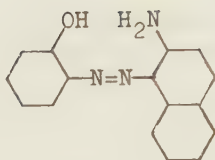
Merkwürdigerweise ist, soweit ich feststellen konnte, diese Verbindung in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben worden. Die Kupfer- und Nickelkomplexe wurden durch Umsatz mit den Metallacetaten gewonnen und besitzen die gleiche Struktur wie die beim vorhin beschriebenen Kupplungsprodukt mit 2-Naphtylamin. Auch hier liegen wiederum Komplexe vor, in denen die vierte Koordinationsstelle unbesetzt ist:



Me = Cu, in Methanol bräunlich
gelb, $\lambda_{\max}$ 413 m μ

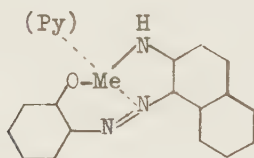
Me = Ni, in Methanol bräunlich
gelb, $\lambda_{\max}$ 470/72 m μ

Wir gingen nun dazu über, das Verhalten der *o*-Hydroxy-*o*'-aminoazokörper bei der Komplexbildung zu untersuchen, und zwar zunächst beim 2-Hydroxybenzol-azo-2-naphtylamin, welches bereits von O. Sachs beschrieben wurde.



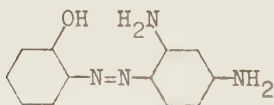
orange gelb (in Benzol)

Die Kupfer- und Nickelkomplexe wurden wie üblich mit dem Metallsulfat bzw. Acetat durchgeführt. Der Kupferkomplex ist bereits von W.F. Beech und H.D.K. Drew (J.chem.Soc. 1940, 610) beschrieben worden. Wir haben ihre Angaben nachgeprüft und können sie bestätigen. Auch in diesem Falle besetzt der Azokörper nur drei Koordinationsstellen, die vierte bleibt unbesetzt. Dem gleichen Typus gehört der Nickelkomplex an. Durch Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser lässt sich bei beiden Komplexen ein Pyridin-Additionsprodukt gewinnen:



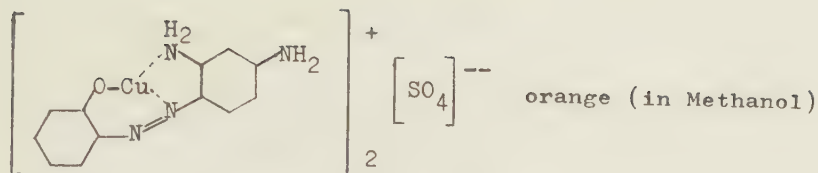
Me = Cu^{+2} , Ni^{+2}

Als weiterer Vertreter in dieser Reihe wurde das 2-Hydroxy-benzol-azo-m-phenylendiamin, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist, in üblicher Weise hergestellt:

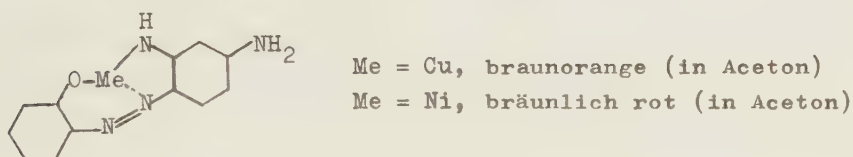


orange gelb (in Alkohol)

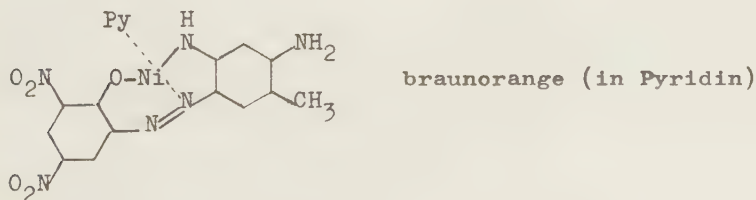
Durch Umsatz mit Kupfersulfat erhält man bemerkenswerterweise einen salzartigen Aminokomplex:



Mit Kupfer- und Nickelacetat erhält man wiederum Imino-komplexe mit unbesetzter vierter Koordinationsstelle:



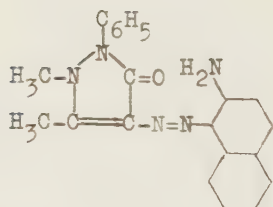
Als letzter Vertreter in der Reihe der o-Hydroxy-o'-aminoazoverbindungen wurde der alte Chromierfarbstoff Metachrombraun B hergestellt durch Kuppeln von diazotierter Pikraminsäure mit m-Toluyldiamin. Obwohl dieses Produkt seit einigen Jahrzehnten grosstechnisch fabriziert wird, ist die Reindarstellung und Analyse noch nie veröffentlicht worden. Wir haben dieses Versäumnis nun endlich nachgeholt. Der durch Umsatz mit Nickelsulfat erhaltene Komplex ist ein Iminokomplex; beim Umkristallisieren aus Pyridin-Methanol wird ein Pyridin-Additionsprodukt erhalten:



Weiter unten werden wir auf das Metachromkraun B nochmals eingehen.

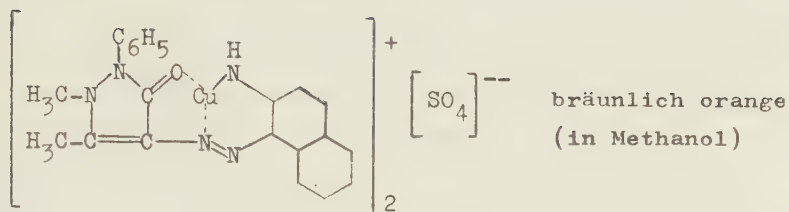
Wir gingen nun dazu über, Azoverbindungen eines bisher wenig untersuchten Typus herzustellen, nämlich solche welche als komplexbildende Gruppe an Stelle der ortho-ständigen Hydroxy- oder Carboxygruppe ein ortho-ständiges Carbonylsauerstoffatom enthalten. Wesentlich für die Stabilität der zu erwartenden Komplexe ist der sehr stark basische Charakter der Carbonylgruppe, wie sie z.B. im Antipyrin vorliegt.

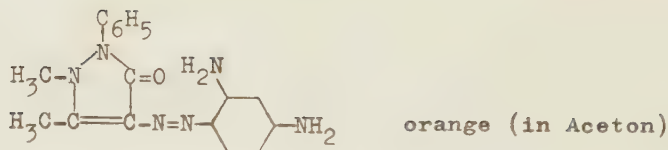
Wir stellten zunächst das Antipyrin-azo-2-naphtylamin her durch Kuppeln von diazotiertem Antipyrin mit 2-Naphtylamin.



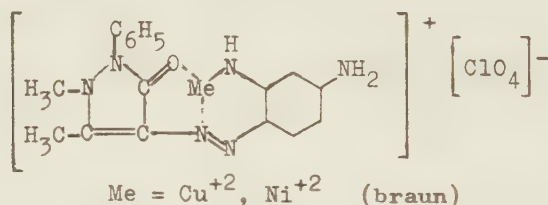
orange (in Alkohol)

Diese Verbindung ist bereits von T. Morgan und J. Reilly (J.chem.Soc. 103, 814, 1913) beschrieben worden. Setzt man die methanolische Lösung des Farbstoffes mit Kupfersulfat um, so fällt ein kristallines Produkt aus, dessen Analysenergebnis eindeutig für einen Komplex aus zwei Molekülen komplexem Iminokation und einem Sulfatanion spricht:





Kupfer- und Nickelkomplex wurden als Perchlorat isoliert und entsprechen dem gleichen Typ, wie diejenigen des Antipyrinazo-2-naphtylamins:

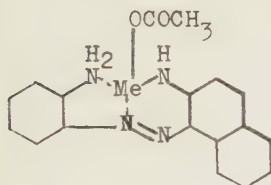


Wiederum besetzt der Azokörper drei Koordinationsstellen, wovon zwei per Nebenvalenz; die vierte Koordinationsstelle bleibt unbesetzt.

Wir gingen nun dazu über, auch die bisher kaum bekannten o,o'-Diaminoazokörper in unsere Untersuchung einzubeziehen. Es erscheinen a priori drei Typen von Komplexen möglich: Di-amino-, Amino-imino- und Di-iminokomplexe. In der unverkürzten Fassung werden diese Möglichkeiten näher besprochen. Zur Klärung dieser Frage wurde zunächst folgender o,o'-Diaminoazokörper dargestellt durch Reduktion des von Meldola und Hughes bereits beschriebenen 2-Nitrobenzol-azo-2-naphtylamins (J.chem.Soc. 59, 373, 1896) mit Natriumhydrogensulfid



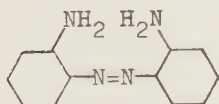
Die Kupfer- und Nickelkomplexe wurden durch Umsatz mit den Metallacetaten in methanolischer Lösung gewonnen. Die Analysenresultate sprechen für einen Amino-iminokomplex mit einem Acetatrest. Die nächstliegende Annahme war die, dass der Komplex als Acetat vorliegt. Papierelektrophoreseversuche zeigten aber, dass diese Komplexe Neutralkörper sind. Es wurde somit ein neuartiger Komplextyp realisiert, wobei nur ein Wasserstoffatom einer Aminogruppe durch Metall ersetzt wurde, während das Acetato-anion als Acidorest in den Komplex eintritt:



Me = Cu, $\lambda_{\max}$ 512 m μ (in Methanol)

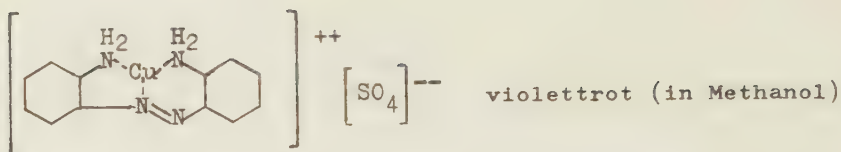
Me = Ni, $\lambda_{\max}$ 554, 594 m μ (in Aceton)

Als weiterer Vertreter in der Reihe der o,o'-Diaminoazoverbindungen wurde das 2,2'-Diaminoazobenzol dargestellt.

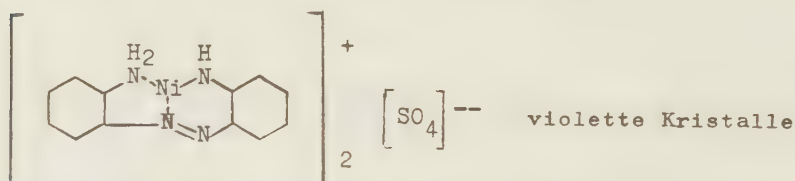


orange, $\lambda_{\max}$ 462 m μ (in Alkohol)

Diese Verbindung ist bereits von R. Willstätter und A. Pfannenstiel (Ber. 38, 2349, 1905) beschrieben worden. Kupfer- und Nickelkomplexe zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten. Die Analysenresultate des aus Kupfersulfat erhaltenen Kupferkomplexes sprechen für folgende stöchiometrische Zusammensetzung: ein Diamino-azobenzol + CuSO₄. Am nächsten liegt die Annahme, dass im festen Zustand ein neutrales Di-amino-sulfat folgender Konstitution vorliegt:



Hier tritt der Diaminoazokörper als dreizähliger Neutral-
ligand auf. Bei der Herstellung des Nickelkomplexes er-
hält man Komplexe verschiedener Konstitution, je nachdem
ob man die Komplexbildung mit Nickelsulfat oder mit Nickel-
acetat ausführt. Das Analysenergebnis für den Komplex aus
Nickelsulfat spricht für die Konstitution:



Führt man die Komplexbildung mit Nickelacetat durch, so
erhält man einen Komplex, dessen Analysenresultate das Vor-
liegen eines Amino-iminokomplexes mit einem Acetatores-
t be-
weisen:



In Pyridin lösen sich Sulfat und Acetat beide violett mit
 $\lambda_{\text{max}} 562 \text{ m}\mu$; es bildet sich also in beiden Fällen das glei-
che Säureabspaltungsprodukt (Di-iminokomplex ?), das viel-
leicht Pyridin an der vierten Koordinationsstelle anlagert.

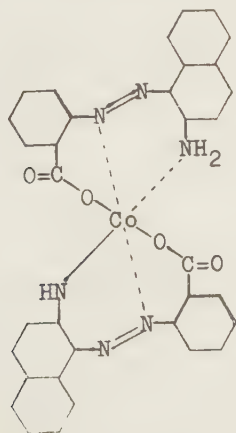
Kobaltkomplexe

Im Anschluss an die Darstellung der Kupfer- und Nickelkomplexe untersuchten wir die Verhältnisse bei der Komplexbildung mit Kobaltsalzen.

Im unverkürzten Teil der Dissertation werden die verschiedenen Möglichkeiten der Komplexbildung mit zwei- oder drei-wertigem Kobalt bei Azokörpern mit zwei komplexbildenden Gruppen in o- und o'-Stellung erörtert. Ebenso wird der räumliche Aufbau dieser Komplexe besprochen.

Zur Klärung der Frage, welcher dieser Komplex Typen vorliegt, wurden die gleichen Grundkörper zur Komplexbildung verwendet wie bei den eben besprochenen Kupfer- und Nickelkomplexen. Die Darstellung der Kobaltkomplexe erfolgte durch Umsatz der alkoholischen Lösung der Farbstoffe mit einer wässrigen Lösung von Kobalt-2-acetat unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd und gegebenenfalls etwas Essigsäure. Auf diese Weise wurde bei allen Farbstoffen mit drei-wertigem Kobalt, welches immer die Koordinationszahl sechs betätigt, und unter vollständiger koordinativer Absättigung 2:1-Komplexe erhalten.

Der Kobaltkomplex des 2-Carboxybenzol-azo-2-naphtylamins bildet braunschwarze Mikrokristalle. Das Analyseergebnis spricht eindeutig für das Vorliegen eines Amino-imino-komplexes in festem Zustand:

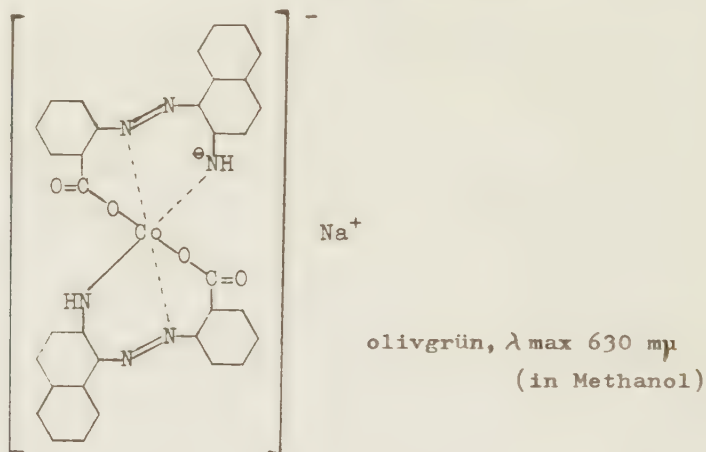


braunorange, $\lambda_{\max}$ 600 m μ
(in Alkohol)

olivgrün, $\lambda_{\max}$ 630 m μ
(in Pyridin)

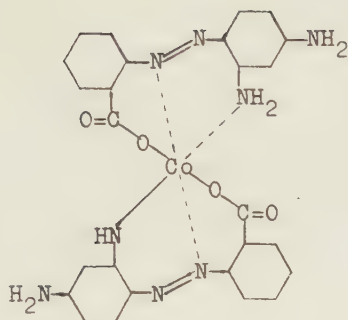
Der Farbumschlag der alkoholischen Lösung bei Zusatz von verdünnter Natronlauge oder in Pyridinlösung nach olivgrün ist vermutlich so zu deuten, dass sich unter Abspaltung eines Protons ein ionisierter Di-iminokomplex bildet.

Die Komplexbildung wurde ausserdem, gemäss den Angaben der Patentanmeldung C 6587/22a, 1, in verdünnter alkoholischer Natronlauge unter Zusatz von Weinsäure, Kobaltacetat und Wasserstoffperoxyd durchgeführt. Die Analysenergebnisse sprechen für einen salzartigen Di-iminokomplex:



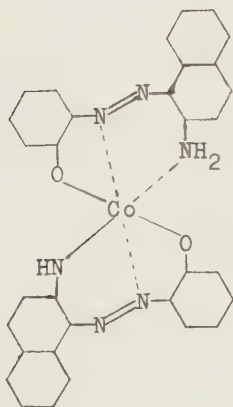
Die Absorptionskurve der methanolischen Lösung hat ungefähr den gleichen Verlauf wie die der Pyridinlösung des Amino-iminokomplexes. Man kann somit annehmen, dass in beiden Komplexen in Lösung das gleiche komplexe Anion vorliegt.

Dem gleichen Typ gehört der Kobaltkomplex aus 2-Carboxybenzol-azo-m-phenyldiamin an:



braunorange (in Methanol)

Wir gingen nun dazu über, das Verhalten der o-Hydroxy-o'-aminoazokörper bei der Komplexbildung mit Kobaltsalzen zu untersuchen und zwar beim 2-Hydroxybenzol-azo-2-naphtylamin. Die Darstellung des Komplexes erfolgte durch Umsatz der methanolischen Lösung des Farbstoffes mit einer wässrigen Lösung von Kobalt-2-acetat unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd und Essigsäure. Die Analysenergebnisse sprechen wiederum für das Vorliegen eines Amino-iminokomplexes:



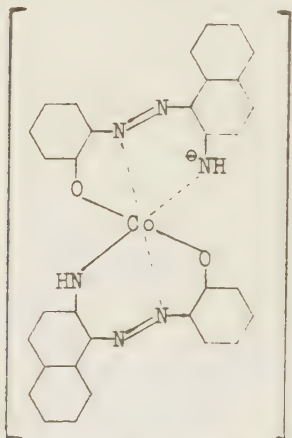
rötlich violett, $\lambda_{\max}$ 576 m μ
(in Alkohol)

blauviolett, $\lambda_{\max}$ 598 m μ
(in Pyridin)

Den gleichen Komplex erhält man auch ohne Zusatz von Wasserstoffperoxyd. Das zwei-wertige Kobalt oxydiert sich somit

bei der Komplexbildung spontan zum drei-wertigen Zustand, ein Vorgang, der bekanntlich sehr häufig eintritt.

Führt man die Komplexbildung in alkalischem Medium durch, gemäss den Angaben der Patentanmeldung C 6587/22a, 1, so erhält man, ähnlich wie beim 2-Carboxybenzol-azo-2-naphtylamin, den Di-iminokomplex, der als Natriumsalz vorliegt und folgende Konstitution besitzt:



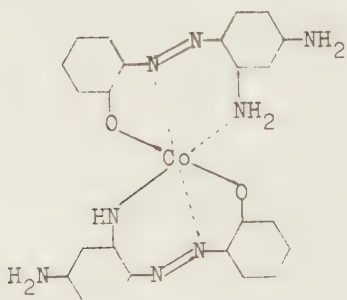
violettblau, $\lambda_{\max}$ 610 m μ
(in Methylcellosolve)

Na⁺

violettblau (in Pyridin)

Die Lösung des Di-iminokomplexes in Alkohol zeigt das gleiche Absorptionsmaximum wie die Lösung des Amino-iminokomplexes in Alkohol unter Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge. Man kann somit annehmen, dass bei beiden Komplexen in Lösung das gleiche komplexe Anion vorliegt.

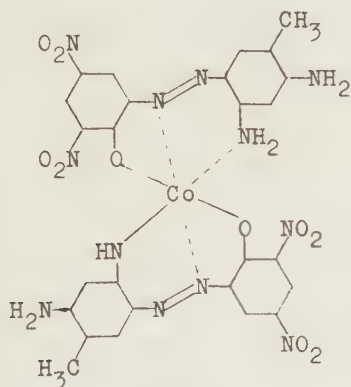
Dem gleichen Typ gehört der Kobaltkomplex aus 2-Hydroxybenzol-azo-m-phenylendiamin an:



bordeaux (in Aceton)

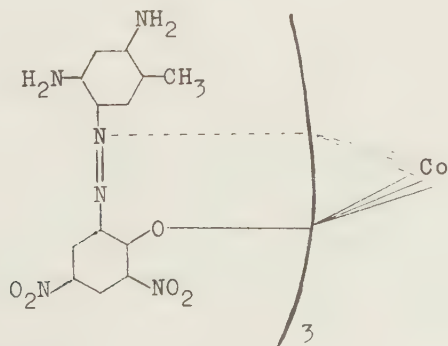
weinrot, $\lambda_{\max}$ 480 u. 550 m μ
(in Pyridin)

Als letzter Vertreter in der Reihe der o-Hydroxy-o'-amino-azokörper wurde der Kobaltkomplex des Metachrombrauns B hergestellt nach der Vorschrift von G.T. Morgan und J.D. Main Smith (J.chem.Soc. 125, 1733, 1924). Die Komplexbildung erfolgte durch Umsatz des Natriumsalzes des Farbstoffes in verdünnter Ammoniaklösung mit einer wässrigen Lösung von Roseokobaltichlorid ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$). Beim Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure fällt der gebildete Komplex aus. Die Analysenergebnisse sprechen wiederum eindeutig für den Amino-iminokomplex folgender Struktur:

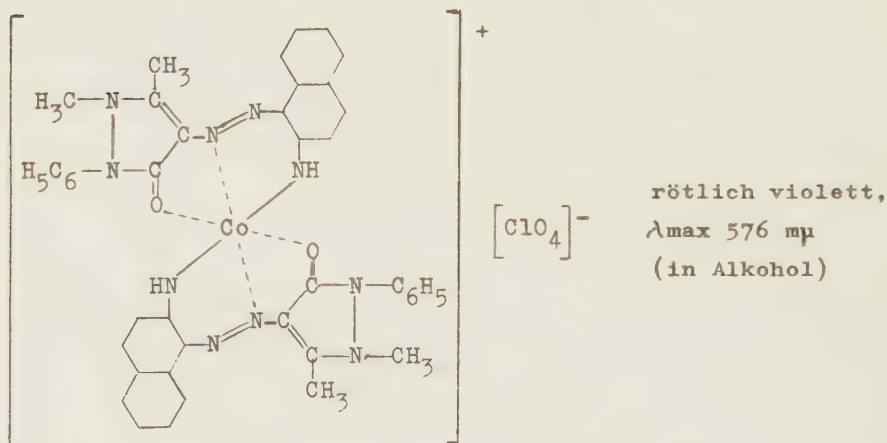


blaurot, λ_{max} 500 m μ
(in Methanol)

Die beiden genannten Autoren haben bereits im Jahre 1924 einen Kobaltkomplex vom Metachrombraun B beschrieben und ihm folgende Konstitution zugeschrieben:

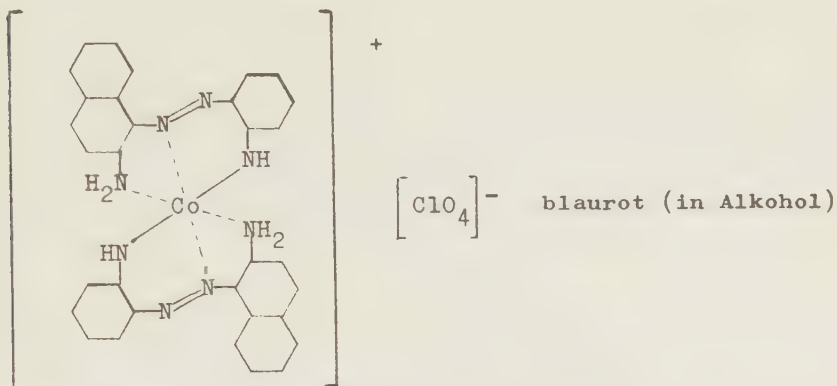


Demnach soll sich die zur Azogruppe ortho-ständige Amino-
gruppe an der Komplexbildung nicht beteiligen. Der Azo-
körper würde somit das gleiche Verhalten bei der Komplex-
bildung zeigen, wie die mono-o-Hydroxyazoverbindungen, bei
denen P. Pfeiffer eindeutig die Bildung eines 3:1-Komplexes
feststellte. Auf jeden Fall kann es keinem Zweifel unter-
liegen, dass der von mir nach der Vorschrift von Morgan
und Smith dargestellte Kobaltkomplex des Metachrombrauns B
ein Amino-iminokomplex 2:1 ist.—Der Kobaltkomplex vom Anti-
pyrin-azo-2-naphtylamin wurde durch Umsatz mit Kobaltacetat
und durch Fällern mit Natriumperchlorat isoliert. Die Analysen-
ergebnisse sprechen für das Vorliegen eines ionisierten Di-
iminokomplexes mit einem Perchloratanion:



Dem gleichen Typ gehört der Kobaltkomplex von Antipyrin-
azo-m-phenylendiamin an, der ebenfalls als Perchlorat iso-
liert wurde (olivbraun, λ_{max} 655 m μ in Methylcellosolve).
Besonders interessant ist die Tatsache, dass wir es bei
diesen Komplexen strenggenommen mit basischen Farbstoffen
mit komplexem Kation zu tun haben, während wir bisher Kom-
plexen vom Typ der Nichtelektrolyte bzw. den Alkalisalzen
komplexer Säuren begegnet sind.

Der Komplex vom 2-Aminobenzol-azo-2-naphtylamin wurde wie üblich mit Kobaltacetat durchgeführt und als Perchlorat isoliert. Die Analysenergebnisse sprechen wiederum für das Vorliegen eines Di-iminokomplexes mit einem Perchloratanion:



Dem gleichen Typ gehört der Komplex aus 2,2'-Di-amino-azobenzol an, der braunviolette Kristalle bildet und ebenfalls als Di-iminokomplex mit einem Perchloratanion vorliegt.

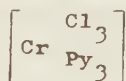
Chromkomplexe

In der Praxis der Wollechtfärberei nehmen die Chromkomplexe von Azofarbstoffen eine weitübertreffende Stellung ein; wir wollten es deshalb nicht unterlassen, die Chromkomplexe unserer Modellsubstanzen zu untersuchen.

Im unverkürzten Teil der Dissertation wird zunächst ein kurzer Ueberblick gegeben über die verschiedenen Möglichkeiten komplexbildende Azofarbstoffe auf die Wollfaser zu applizieren, wobei der Komplex auf der Faser gebildet werden kann oder aber fertige wasserlösliche Chromkomplexe vom Typus 1:1 oder 2:1 durch ein einfaches Färbeverfahren auf der Faser

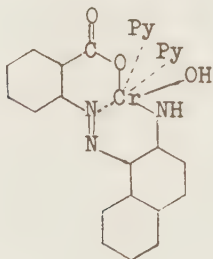
fixiert werden. Es werden die verschiedenen Möglichkeiten der Komplexbildung mit drei-wertigem Chrom bei Azokörpern mit zwei komplexbildenden Gruppen in o- und o'-Stellung erörtert. Ebenso werden die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Chromkomplexen in Substanz besprochen.

Zur Klärung der Frage, welcher dieser Komplextypen vorliegt, wurden die gleichen Grundkörper zur Komplexbildung verwendet wie bei den eben besprochenen Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexen. Die Komplexbildung wurde mit dem von P. Pfeiffer (Z.anorg.Chemie 24, 282, 1900) beschriebenen Trichlorotripyridinchrom-III in Pyridin durchgeführt



weil mit den in der Praxis verwendeten chromabgebenden Mitteln nicht immer befriedigende Analysenresultate erhalten werden.

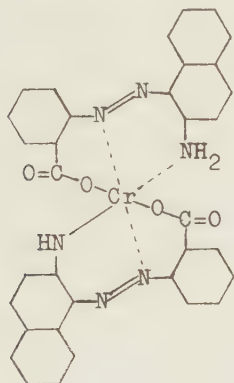
Zur Darstellung des Chromkomplexes vom 2-Carboxybenzol-azo-2-naphtylamin wurde der Farbstoff mit der entsprechenden Menge Trichlorotripyridinchrom in absolutem Pyridin erhitzt. Die Analysenergebnisse sprechen für das Vorliegen eines 1:1-Komplexes folgender Struktur:



orangerot (in Pyridin)

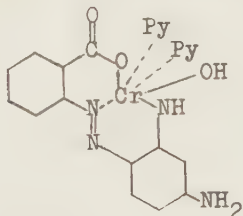
Man kann sich die Bildung dieses Hydroxokomplexes durch Hydrolyse des Chlorokomplexes erklären. Es würde sich unter Abspaltung von HCl das Hydroxyd obiger Formel bilden.

Vom gleichen Azokörper liess sich ein 2:1-Komplex isolieren, dadurch dass bei der Komplexbildung auf ein Chrom zwei Azofarbstoffmoleküle verwandt wurden. Die Analysenergebnisse stimmen auf einen 2:1-Amino-iminokomplex, einem Typ, dem wir schon bei den Kobaltkomplexen begegnet sind.



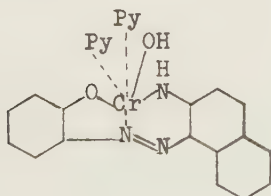
blaurot (in Pyridin)

Einen analogen 1:1-Komplex erhält man mit der gleichen Methode aus 2-Carboxybenzol-azo-m-phenylendiamin.



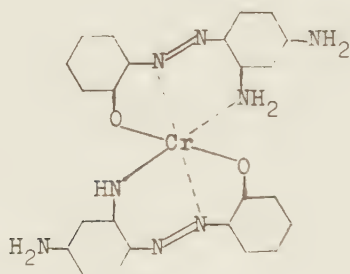
orange (in Pyridin)

Ebenso bildet das 2-Hydroxybenzol-azo-2-naphtylamin mit Trichlorotripyridinchrom einen 1:1-Iminokomplex.



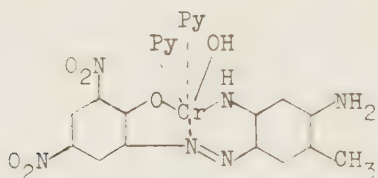
grün (in Pyridin)

Die Komplexbildung beim 2-Hydroxybenzol-azo-m-phenylen-diamin erfolgte durch Umsatz der methanolischen Lösung des Farbstoffes mit einer wässrigen Lösung von Chromchlorid ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Das Analysenergebnis spricht für das Vorliegen eines Amino-iminokomplexes der gleichen Struktur wie beim Kobaltkomplex:



weinrot (in Pyridin)

Zur Darstellung des Chromkomplexes vom Metachrombraun B wurde der Farbstoff mit der entsprechenden Menge Trichlorotripyridinchrom in absolutem Pyridin umgesetzt. Es bildet sich ein 1:1-Iminokomplex folgender Struktur:

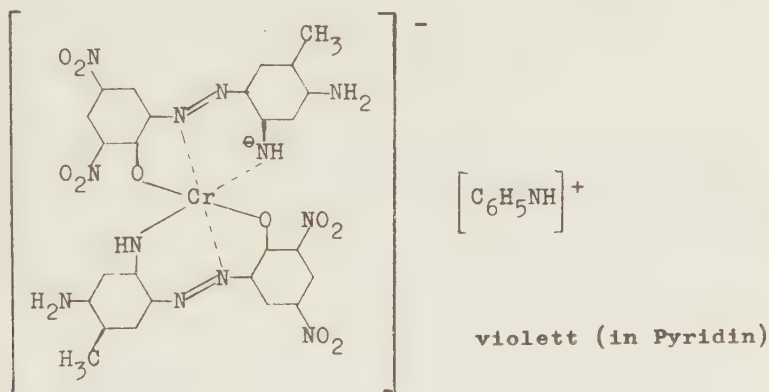


braunrot (in Pyridin)

Der wasserunlösliche Komplex zieht bei Kochtemperatur aus neutralem Bade auf Wolle. Die braune Ausfärbung besitzt die gleiche Nuance wie die mit Metachrombraun B nach dem Synchromatverfahren gefärbte Wolle.

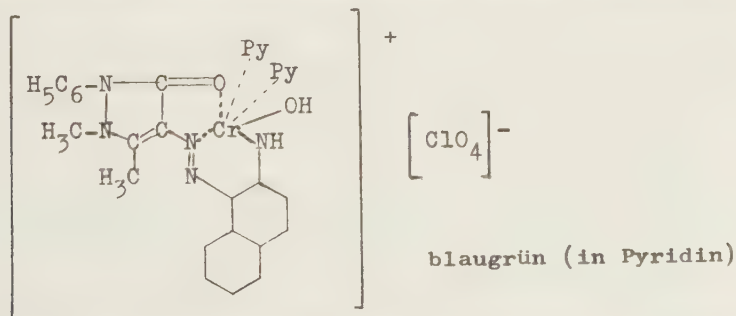
Nach Arbeiten von J.B. Speakman (J.Soc.Dyers and Col. 62, 372, 1946) bilden o,o'-Dihydroxyazofarbstoffe beim Nachchromieren auf der Wolle die 2:1-Komplexe. So liegt der Gedanke nahe, dass hier das gleiche stattgefunden haben könnte. Um

diese Frage zu entscheiden, wurde nun auch der 2:1-Komplex dargestellt. Die Analysenergebnisse stimmen auf einen 2:1-Di-iminokomplex, der als Pyridiniumsalz vorliegt und folgende Konstitution besitzt:

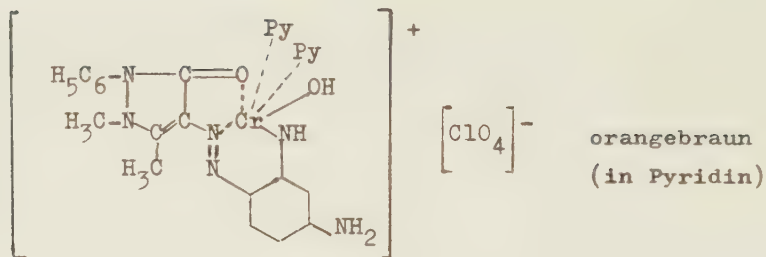


Dieser Komplex zieht nicht auf Wolle. Man kann somit annehmen, dass sich beim Färben von Metachrombraun B nach dem Metachromverfahren der 1:1-Komplex auf der Faser bildet.

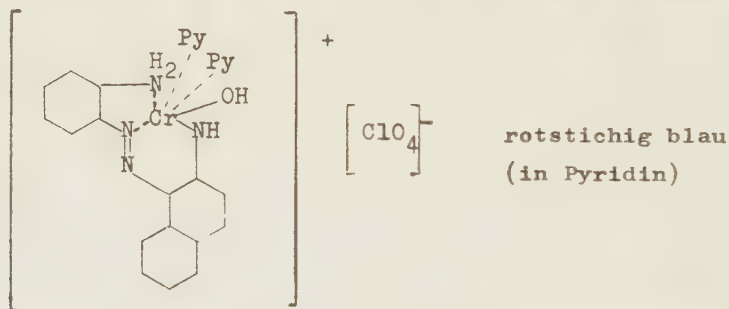
Auch das Antipyrin-azo-2-naphtylamin lässt sich durch Erhitzen mit Trichlorotripyridinchrom in Pyridin glatt in den Chromkomplex überführen, der mit Natriumperchlorat ausgefällt wurde. Die Analysenergebnisse sprechen für das Vorliegen eines ionisierten Iminokomplexes mit einem Perchloratanion:



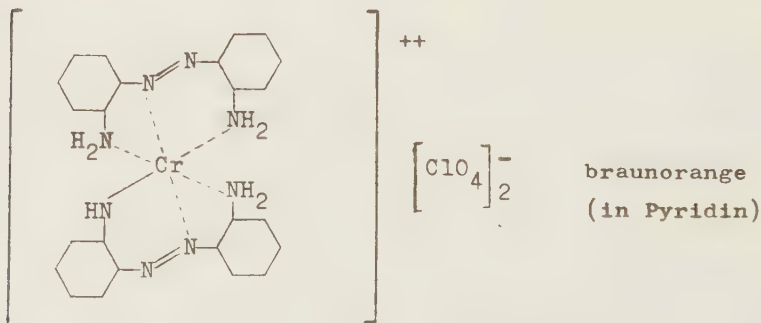
Einen analogen Komplex erhält man nach der gleichen Methode aus Antipyrin-azo-m-phenylendiamin:



Nach der gleichen Methode wurde der Chromkomplex vom 2-Aminobenzol-azo-2-naphtylamin erhalten, der als ionisierter 1:1-Amino-iminokomplex mit einem Perchloratanion vorliegt:



Ueberraschend war das Ergebnis beim Studium des Chromkomplexes des o,o'-Diaminoazobenzols, der, obwohl er wie der vorhergehende dargestellt wurde, einen 2:1-Komplex bildet mit zweiwertigem Kation, dem zwei Perchloratanionen gegenüberstehen:



Experimenteller Teil

Im Folgenden wird ein knapper Ueberblick über das neugeschaffene Material gegeben. Zum Nacharbeiten empfiehlt sich Einsichtnahme in die unverkürzte Fassung.

Azoverbindungen und deren Komplexe

Für die Darstellung der Kupfer- und Nickelkomplexe wurden folgende Verfahren verwendet:

- V 1 : aus dem Azokörper in Methanol oder Aethanol und Kupfer- oder Nickelacetat.
- V 1a: aus dem Azokörper in Methanol oder Aethanol und Kupfer- oder Nickelacetat unter Zusatz von Essigsäure.
- V 1b: aus dem Azokörper in Methanol oder Aethanol und Kupfer- oder Nickelacetat unter Zusatz von Natriumacetat.
- V 2 : aus dem Azokörper in Methanol oder Aethanol und Kupfer- oder Nickelsulfat.
- V 2a: aus dem Azokörper in Methanol oder Aethanol und Kupfer- oder Nickelsulfat unter Zusatz von Essigsäure.

Die Darstellung der Kobaltkomplexe erfolgte nach folgenden Verfahren:

- V 1 : aus dem Azokörper in Methanol oder Aethanol und Kobalt-2-acetat unter Zusatz von Essigsäure und Wasserstoffperoxyd.
- V 1a: aus dem Azokörper in Methanol oder Aethanol und Kobalt-2-acetat unter Zusatz von Essigsäure und Wasserstoffperoxyd und Fällen des Perchlorats durch Natriumperchlorat.

Für die Darstellung der Chromkomplexe wurden folgende Verfahren verwendet:

V 1 : aus dem Azokörper in Pyridin und Trichlorotripyridin-
chrom (Darstellung nach Z. für anorg. Chemie 24, 282,
1900).

V 1a: aus dem Azokörper in Pyridin und Trichlorotripyridin-
chrom und Fällen des Perchlorats mit Natriumperchlorat.

Wo kein besonderer Schmelzpunkt angegeben wird, ist die Sub-
stanz bis 300° noch nicht geschmolzen.

2-Carboxybenzol-azo-2-naphtylamin - Nach J. Rus. Phys. Ges. 47,
1716 und J. pr. (2) 107, 32 (1924) mit einigen Verbesserungen.

Cu-Komplex (V 1a) - Rotbraunes Pulver. Smp. 194-95° (u. Zers.),
 $\lambda_{\max}$ 506 m μ (in Methanol blassrosa).

$C_{17}H_{11}O_2N_3Cu$	Ber.	C 57,87	H 3,14	Cu 18,01 %
	Gef.	C 57,99	H 3,25	Cu 18,42 % 18,54 %

Ni-Komplex (V 2) - Violettbraunes Pulver. In Methanol bräun-
lich rote Lösung, $\lambda_{\max}$ 562 m μ und 412 m μ .

$C_{17}H_{11}O_2N_3Ni$	Ber.	C 58,67	H 3,19	N 12,08 %
	Gef.	C 58,14	H 3,70	N 12,27 %

Ni-Komplex (V 1b) - Violettbraune verfilzte Nadeln (aus Pyri-
din + Wasser), $\lambda_{\max}$ 588 m μ und 550 m μ (in Pyridin, Lösungs-
farbe stumpf bordeaux).

$C_{17}H_{11}O_2N_3Ni + C_5H_5N$	Ber.	C 61,87	H 3,78	N 13,12 %
	Gef.	C 62,00	H 4,11	N 13,27 %

Co-Komplex (V 1) - Braunschwarze Kriställchen. Smp. 246-47°
(u. Zers.), $\lambda_{\max}$ 600 m μ (in Alkohol), 630 m μ (in Pyridin),
Lösungsfarbe olive.

$C_{34}H_{23}O_4N_6Co$	Ber.	C 63,95	H 3,63	N 13,16	Co 9,23 %
	Gef.	C 63,91	H 3,40	N 13,31	Co 9,41 %

Co-Komplex - Nach Patentanmeldung C 6587/22a, 1. Aus dem Azo-körper in alkalischem wässrigem Alkohol und Kobaltacetat unter Zusatz von Weinsäure und Wasserstoffperoxyd. Dunkelgrüne Mikrokristalle (aus Tetrahydrofuran + Benzol). In Methanol grasgrün löslich, $\lambda_{\max}$ 630 m μ .

$[C_{34}H_{22}O_4N_6Co]Na$	Ber.	C 61,83	H 3,36	N 12,73	Co 8,92 %
	Gef.	C 61,89	H 3,45	N 12,76	Co 8,79 %

Cr-Komplex (1:1 Komplex, V 1) - Rotbraunes Pulver (aus Pyridin + Wasser), $\lambda_{\max}$ 550-52 m μ und 582 m μ (in Pyridin), Lösungsfarbe orangerot.

$C_{27}H_{22}O_3N_5Cr$	Ber.	C 62,78	H 4,29	N 13,56	Cr 10,07 %
	Gef.	C 62,62	H 4,27	N 13,66	Cr 10,17 % 10,40 %

Cr-Komplex (2:1 Komplex, V 1) - Bordeauxfarbene Mikrokristalle (aus Pyridin + Wasser). In Pyridin blaurote Lösung, $\lambda_{\max}$ 500-502 m μ und 576-80 m μ .

$C_{34}H_{23}O_4N_6Cr$	Ber.	C 64,65	H 3,67	N 13,31	Cr 8,24 %
	Gef.	C 64,49	H 3,75	N 13,13	Cr 8,39 % 8,44 %

2-Carboxybenzol-azo-2,4-phenylendiamin - Aus diazotierter Anthranilsäure und m-Phenylendiaminchlorhydrat in Wasser. Rote glänzende Blättchen (aus Alkohol+Wasser oder Eisessig), Smp. 270-71°.

$C_{13}H_{12}O_2N_4$	Ber.	N 21,87 %
	Gef.	N 21,92 %

Cu-Komplex (V 1a) - Rotbraunes Pulver. Smp. 226-27° (u. Zers.). In Methanol bräunlich gelbe Lösung, $\lambda_{\max}$ 413 m μ .

$C_{13}H_{10}O_2N_4Cu$	Ber.	C 49,13	H 3,17	Cu 20,00 %
	Gef.	C 49,01	H 3,29	Cu 19,78 %

Ni-Komplex (V 1b) - Dunkelgrüne Nadeln. Smp. 226-27° (u. Zers.).
In Methanol bräunlich gelb, $\lambda_{\max}$ 470-72 m μ .

$C_{13}H_{10}O_2N_4Ni$	Ber.	C 49,89	H 3,22	N 17,90 %
	Gef.	C 49,44	H 3,60	N 17,97 %

Co-Komplex (V 1) - Dunkelgrüne Kriställchen. Bei 300° noch
nicht geschmolzen. Lösung in Methanol braunorange, $\lambda_{\max}$ 438 m μ .

$C_{26}H_{21}O_4N_8Co$	Ber.	C 54,93	H 3,72	N 19,71	Co 10,37 %
	Gef.	C 54,86	H 3,80	N 19,27	Co 10,53 %

Cr-Komplex (V 1) - Rotbraune Blättchen (aus Pyridin + Wasser).
In Pyridin orangefarbene Lösung.

$C_{13}H_{11}O_3N_4 + 2C_5H_5N$	Ber.	C 57,37	H 4,40	N 17,46	Cr 10,80 %
	Gef.	C 57,67	H 4,48	N 17,06	Cr 11,08 % 11,15 %

2-Hydroxybenzol-azo-2-naphtylamin - Nach B. 18, 3126 (1885)
mit einigen Verbesserungen.

Cu-Komplex (V 1a) - Rotbraune Mikrokristalle. $\lambda_{\max}$ 524 m μ
(in Methanol).

$C_{16}H_{11}ON_3Cu$	Ber.	C 59,16	H 3,41	Cu 19,56 %
	Gef.	C 59,27	H 3,46	Cu 19,78 %

Ni-Komplex (V 2) - Violettbronzierendes Pulver. $\lambda_{\max}$ 454-56 m μ
und ca. 560 m μ (in Benzol).

$C_{16}H_{11}ON_3Ni$	Ber.	C 60,06	H 3,46	N 13,14 %
	Gef.	C 60,33	H 3,58	N 13,21 %

Ni-Komplex (V 1b) - Grünbronzierende Nadeln (aus Pyridin +
Wasser). In Pyridin bläulich rote Lösung, $\lambda_{\max}$ 496-98 m μ ,
in Methanol orangerote Lösung, $\lambda_{\max}$ 472 m μ .

$C_{16}H_{11}ON_3Ni + C_5H_5N$	Ber.	C 63,20	H 4,04	N 14,04 %
	Gef.	C 63,36	H 4,11	N 14,09 %

Co-Komplex (V 1) - Violettbraunbronzierendes Pulver.

$\lambda_{\max}$ 576 m μ (in Alkohol), 598 m μ (in Pyridin).

$C_{32}H_{23}O_2N_6Co$	Ber.	C 65,98	H 3,98	N 14,43	Co 10,12 %
	Gef.	C 65,60	H 4,27	N 14,21	Co 10,29 %

Co-Komplex - Nach Patentanmeldung C 6587/22a, 1. Aus dem Azokörper in alkalischem wässrigen Alkohol und Kobaltacetat unter Zusatz von Weinsäure. Mikrokristallines Pulver. $\lambda_{\max}$ 610 m μ , 572 m μ , 470 m μ (in Methylcellosolve).

$[C_{32}H_{22}O_2N_6Co]Na$	Ber.	C 63,58	H 3,67	N 13,90	Co 9,75 %
	Gef.	C 63,14	H 3,86	N 13,79	Co 9,58 %

Cr-Komplex (V 1) - Braunvioletttes Pulver (aus Pyridin + Wasser).

Lösung in Pyridin dunkelgrün, $\lambda_{\max}$ 600 m μ , ca. 647 m μ .

$C_{16}H_{12}O_2N_3Cr+2C_5H_5N$	Ber.	C 63,92	H 4,54	N 14,34	Cr 10,65 %
	Gef.	C 63,82	H 4,63	N 14,08	Cr 10,54 % 10,36 %

2-Hydroxybenzol-azo-2,4-phenylendiamin - Aus diazotiertem o-Aminophenol und m-Phenylendiaminchlorhydrat in Wasser. Aus Benzol rotorangefarbene Kristalle. Smp. 170-71°.

$C_{12}H_{12}ON_4$	Ber.	N 24,55 %
	Gef.	N 24,62 %

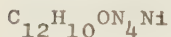
Cu-Komplex (V 2) - Braunbronzierende Blättchen. In Methanol orangefarbene Lösung, $\lambda_{\max}$ 500 m μ .

$[C_{12}H_{11}ON_4Cu]_2[SO_4]$	Ber.	C 42,54	H 3,27	Cu 18,75 %
	Gef.	C 42,08	H 3,45	Cu 18,42 %

Cu-Komplex (V 1a) - Grünbronzierendes Pulver. In Methanol bräunlichorange Lösung, $\lambda_{\max}$ 488 m μ .

$C_{12}H_{10}ON_4Cu$	Ber.	C 49,73	H 3,48	N 19,34	Cu 21,93 %
	Gef.	C 49,60	H 3,60	N 19,40	Cu 21,57 %

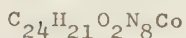
Ni-Komplex (V 1b) - Rotbraune Mikrokristalle. $\lambda_{\max}$ 456 m μ (in Chloroform).



Ber. C 50,58 H 3,54 N 19,67 %

Gef. C 50,41 H 3,63 N 19,74 %

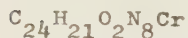
Co-Komplex (V 1) - Bronzierende Mikrokristalle. Wässrige Lösung blassrosa, $\lambda_{\max}$ 460 m μ und 530 m μ , weinrote Lösung in Pyridin, $\lambda_{\max}$ 480 m μ und 550 m μ .



Ber. C 56,25 H 4,13 N 21,87 Co 11,50 %

Gef. C 56,01 H 4,27 N 21,70 Co 11,37 %

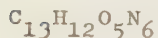
Cr-Komplex - Aus dem Azokörper und Chromchlorid in Methanol. Bronzierende Kristalle. In Aceton weinrote Lösung $\lambda_{\max}$ 486 m μ und 552 m μ .



Ber. C 57,03 H 4,19 N 22,17 Cr 10,29 %

Gef. C 56,73 H 4,52 N 22,26 Cr 10,10 %
10,17 %

Metachrombraun B - Aus diazotierter Pikraminsäure und m-Toluylendiamin in Wasser. Grünbronzierende Kristalle (aus Chlorbenzol). Smp. 256-57° (u. Zers.). In Alkohol blaustichig rote Lösung, $\lambda_{\max}$ 512-14 m μ .



Ber. C 46,99 H 3,64 N 25,30 %

Gef. C 46,90 H 3,68 N 25,40 %

Ni-Komplex - Aus dem Natriumsalz des Azokörpers und Nickelsulfat in Methanol unter Zusatz von Ammoniak. Braunbronzierendes Pulver (aus Pyridin + Methanol). In Pyridin braunorange Lösung, $\lambda_{\max}$ 502 m μ .



Ber. C 46,19 H 3,23 N 20,95 %

Gef. C 46,27 H 3,20 N 20,68 %

Co-Komplex - Aus dem Natriumsalz des Azokörpers und Roseokobaltchlorid in verdünnter Ammoniaklösung. Braunviolett-

bronzierendes Pulver (aus verdünntem ammoniakalischem Alkohol). In Methanol blaurote Lösung, $\lambda_{\max}$ 500 m μ .

$C_{26}H_{21}O_{10}N_{12}Co$	Ber.	C 43,34	H 2,94	N 23,33	Co 8,18 %
	Gef.	C 43,42	H 3,06	N 22,84	Co 8,03 %

Cr-Komplex (1:1-Komplex, V 1) - Dunkelgrünes bronzierendes Pulver. In Pyridin braunrote Lösung, $\lambda_{\max}$ 605 m μ , 506 m μ .

$C_{13}H_{11}O_6N_6Cr+2C_5H_5N$	Ber.	C 49,55	H 3,80	N 20,10	Cr 9,33 %
	Gef.	C 49,34	H 3,95	N 20,18	Cr 9,20 %
					9,16 %

Cr-Komplex (2:1-Komplex, V 1) - Grünbronzierendes Pulver (aus Pyridin + Wasser). In Pyridin stumpfviolette Lösung, $\lambda_{\max}$ 500 m μ , 590 m μ .

$[C_{26}H_{20}O_{10}N_{12}Cr][C_5H_5NH]$	Ber.	C 46,97	H 3,31	N 22,97	Cr 6,56 %
	Gef.	C 46,68	H 3,55	N 22,80	Cr 6,62 %
					6,70 %

Antipyrin-azo-2-naphtylamin - Nach Soc. 103, 814 (1913) mit einigen Verbesserungen.

Cu-Komplex (V 2) - Bordeauxfarbene Nadeln. $\lambda_{\max}$ 514 m μ (in Alkohol).

$[C_{21}H_{18}ON_5Cu]_2[SO_4]$	Ber.	C 53,89	H 3,88	N 14,97	S 3,43	Cu 13,58 %
	Gef.	C 53,47	H 4,26	N 14,77	S 3,57	Cu 13,44 %

Cu-Komplex (Perchlorat) - Aus obigem Filtrat mit Natriumperchlorat. Hellbraunes Pulver (aus Nitromethan + Benzol). Smp. 259-60° (u. Zers.). $\lambda_{\max}$ 514 m μ (in Alkohol).

$[C_{21}H_{18}ON_5Cu][ClO_4]$	Ber.	C 48,56	H 3,49	N 13,48	Cl 6,83	Cu 12,23 %
	Gef.	C 48,09	H 3,63	N 13,17	Cl 6,41	Cu 12,42 %

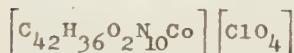
Ni-Komplex (V 1a) - Rotbraune Blättchen. Smp. 287° (u.Zers.)
 $\lambda_{\max}$ 447 m μ (in Methanol).



Ber. C 49,02 H 3,53 N 13,61 %

Gef. C 49,58 H 3,88 N 13,66 %

Co-Komplex (V 1a) - Bräunlich violette Nadeln (aus Nitromethan + Benzol). Smp. $243-44^{\circ}$ (u.Zers.). $\lambda_{\max}$ 576 m μ (in Alkohol)



Ber. C 57,91 H 4,17 N 16,08 Cl 4,07 Co 6,77 %

Gef. C 57,64 H 4,28 N 15,76 Cl 3,98 Co 6,48 %

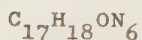
Cr-Komplex (V 1a) - Violettschwarzes Pulver (aus Pyridin-Alkohol + Benzol). In Pyridin blaugrüne Lösung, $\lambda_{\max}$ 610 m μ .



Ber. C 54,51 H 4,28 N 14,35 Cl 5,19 Cr 7,61 %

Gef. C 54,20 H 4,40 N 14,11 Cl 5,42 Cr 7,84 %
 7,99 %

Antipyrin-azo-2,4-phenylendiamin - Aus diazotiertem Aminoantipyrin und m-Phenylendiaminchlorhydrat in Wasser. Ziegelrote glänzende Blättchen (aus Alkohol). Smp. $241-42^{\circ}$.



Ber. N 26,07 Gef. N 26,16 %

Cu-Komplex (V 1a, fällt mit Natriumperchlorat) - Grünschwarzes Pulver.



Ber. C 42,15 H 3,54 N 17,35 Cu 13,12 %

Gef. C 41,51 H 3,70 N 17,58 Cu 12,96 %

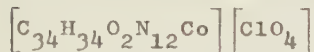
Ni-Komplex (V 1a, fällt mit Natriumperchlorat) - Grünbraunes Pulver.



Ber. C 42,58 H 3,57 N 17,53 %

Gef. C 42,01 H 3,59 N 17,39 %

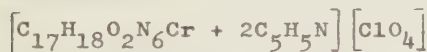
Co-Komplex (V 1a) - Grünschwarzes Pulver (aus Nitromethan + Alkohol). $\lambda_{\max}$ 655 m μ und ca. 450 m μ (in Methylcellosolve).



Ber. C 50,98 H 4,28 N 20,98 Cl 4,43 Co 7,36 %

Gef. C 50,71 H 4,17 N 20,24 Cl 4,51 Co 7,07 %

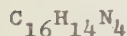
Cr-Komplex (V 1a) - Schwarzes Pulver.



Ber. C 50,64 H 4,36 N 17,29 Cl 5,47 Cr 8,03 %

Gef. C 49,71 H 4,59 N 17,61 Cl 5,07 Cr 8,21 %
8,31 %

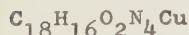
2-Aminobenzol-azo-2-naphtylamin - Durch Reduktion von 2-Nitrobenzol-azo-2-naphtylamin (nach Soc. 59, 373 (1886), mit einigen Verbesserungen) mit NaHS in Methanol + Wasser. Orangerote Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Smp. 143-43,5°. In Alkohol rötlichorange Lösung, $\lambda_{\max}$ 494 m μ .



Ber. C 73,26 H 5,38 N 21,36 %

Gef. C 73,30 H 5,50 N 21,38 %

Cu-Komplex (V 1a) - Rotbraune verfilzte Nadeln. Smp. 141-42°. $\lambda_{\max}$ 510-12 m μ (in Methanol).



Ber. C 56,31 H 4,20 N 14,60 Cu 16,55 %

Gef. C 56,40 H 4,31 N 14,63 Cu 16,37 %

Ni-Komplex (V 1) - Bordeauxfarbene verfilzte Nadeln. In Aceton braunrote Lösung, $\lambda_{\max}$ 594 m μ und 554 m μ .



Ber. C 57,04 H 4,26 N 14,78 Ni 15,48 %

Gef. C 57,29 H 4,39 N 14,81 Ni 15,72 %

Co-Komplex (V 1a) - Braunviolett Pulver (aus Pyridin + Wasser). In Alkohol blaurote Lösung, $\lambda_{\max}$ 596 m μ und 554 m μ .



Ber. C 56,44 H 3,85 N 16,46 Cl 5,21 Co 8,66 %

Gef. C 55,79 H 4,18 N 16,31 Cl 5,10 Co 8,36 %

Cr-Komplex (V 1a) - Violettschwarzes Pulver (aus Aceton + Aether).

In Pyridin rotstichig blaue Lösung, $\lambda_{\max}$ 600 m μ und 564 m μ .



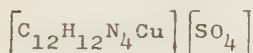
Ber. C 53,11 H 4,12 N 14,29 Cl 6,03 Cr 8,85 %

Gef. C 52,14 H 4,20 N 14,17 Cl 6,15 Cr 9,14 %
9,23 %

2,2'-Diaminobenzol - Nach Ber. 38, 2349 (1905) mit einigen Verbesserungen.

Cu-Komplex (V 2) - Braunvioletttes Kristallpulver (aus Alkohol)

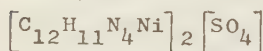
In Methanol violette Lösung, $\lambda_{\max}$ 522 m μ .



Ber. C 38,76 H 3,25 Cu 17,09 %

Gef. C 38,83 H 3,50 Cu 16,90 %
16,94 %

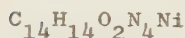
Ni-Komplex (V 2 + Pyridin) - Violette Kristalle. $\lambda_{\max}$ 625 m μ und 580 m μ (in Methylcellosolve), 560 m μ und 492 m μ (in Pyridin).



Ber. C 45,33 H 3,49 N 17,63 Ni 18,46 %

Gef. C 45,22 H 3,61 N 17,19 Ni 18,30 %

Ni-Komplex (V 1) - Violette verfilzte Nadeln. $\lambda_{\max}$ 625 m μ und 580 m μ (in Methylcellosolve), 562 m μ (in Pyridin).



Ber. C 51,11 H 4,29 N 17,03 Ni 17,84 %

Gef. C 51,24 H 4,41 N 17,18 Ni 17,35 %

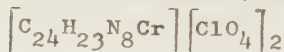
Co-Komplex (V 1a ohne Essigsäure) - Schwarzes Pulver (aus Pyridin + Benzol)



Ber. C 49,62 H 3,82 N 19,29 Cl 6,10 Co 10,15 %

Gef. C 48,88 H 4,23 N 19,14 Cl 5,92 Co 10,28 %

Cr-Komplex (V 1a) - Braune Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Smp. 145-46° (u. Zers.). $\lambda_{\max}$ 478-80 m μ (in Pyridin braunorange).



Ber. C 42,74 H 3,44 N 16,62 Cl 10,51 Cr 7,71 %

Gef. C 43,10 H 3,65 N 16,40 Cl 10,85 Cr 7,95 %

L e b e n s l a u f

Am 16. April 1926 wurde ich, Walter Mosimann, als Sohn des Friedrich Mosimann und seiner Ehefrau Marguerite, geb. Nussbaumer, in Basel geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule in Kayzersberg und Bischofswiler besuchte ich in den Jahren 1936-38 das Collège Freppel in Obernai, 1938-44 das Lycée in Mulhouse und schloss daselbst mit dem Abitur ab. Ich arbeitete dann ein Jahr als Volontär in den Laboratorien der Mines Domaniales de Potasse d'Alsace, worauf ich mich im Frühling 1945 an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel immatrikulierte. 1946-48 studierte ich an der Ecole Supérieure de Chimie in Mulhouse. Im Herbst 1948 immatrikulierte ich mich wieder an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel mit Chemie als Hauptfach. Nachdem ich meine anorganischen Studien unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und die organischen Studien unter Herrn Prof. Dr. T. Reichstein mit Examen abgeschlossen hatte, begann ich im Januar 1952 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger im Institut für Farbenchemie die vorliegende Dissertation. - Die Nebenfach-examina in Mineralogie, Physik und physikalischer Chemie legte ich bei den Herren Proff. M. Reinhard, P. Huber und W. Kuhn ab. - Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Proff. M. Brenner, P. Buchner, H. Erlenmeyer, H. Dahn, C. Grob, P. Huber, W. Kuhn, H. Kuhn, H. Mohler, T. Reichstein, M. Reinhard, R. Wizinger, H. Zickendraht und P.D. H. Zollinger. - Seit dem 1. April 1954 bin ich am Institut für Farbenchemie der Universität Basel als Assistent tätig.

